

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-316290
(43)Date of publication of application : 21.12.1989

(51)Int.Cl. B41N 3/00

(21)Application number : 63-147678 (71)App
(22)Date of filing : 15.06.1988 (72)Inve

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(72)Inventor : AONO KOICHIRO
TAKAMIYA SHUICHI
SAKAKI HIROKAZU

**(54) ALUMINUM BASE MATERIAL FOR LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE AND ITS
MANUFACTURE**

(57) Abstract:

(57) Abstract.
PURPOSE: To decrease stain of a non-image area by preventing image coloring dye or pigment, and sensitizing material from remaining in the non-image area in development by establishing a surface active agent layer, an alkaline earth metal or IV B group metal layer, or otherwise a layer of a mixture of both after surface roughening process, anodizing, and alkaline metal silicate aqueous solution process of an aluminium plate.

CONSTITUTION: Degreasing process and sand grinding are performed prior to anodizing an aluminium plate. Anodizing is performed by using generally sulfuric acid, phosphoric acid, oxalic acid, chromic acid or a mixed acid thereof as electrolyte of anodizing. After processing, washing with water and processing with alkaline metal silicate aqueous solution are performed.

with water and processing with alkaline metal silicate aqueous solution.

Successively an aluminium base material for lithographic printing plate is obtained by establishing at least one layer among a surface active agent layer, and an alkaline earth metal or IV B group metal salt layer. Thereby, a plate detection property after development and rubber coating is improved, and it becomes possible that an extremely small amount of spoilage is enough even for a printing system of inferior ink removability like that with a web offset printing press.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 平1-316290

⑬ Int. Cl.
B 41 N 3/00

識別記号 庁内整理番号
6920-2H

⑭ 公開 平成1年(1989)12月21日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 平版印刷版用アルミニウム支持体及びその製造方法

⑯ 特 願 昭63-147678

⑰ 出 願 昭63(1988)6月15日

⑱ 発明者 青野 小一郎 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

⑲ 発明者 高宮 周一 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

⑳ 発明者 楠 博和 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内

㉑ 出願人 富士写真フィルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

㉒ 代理人 弁理士 中村 稔 外5名

明細書

1. 発明の名称 平版印刷版用アルミニウム
支持体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 粗面化処理、陽極酸化処理、及びアルカリ金属珪酸塩水溶液処理がこの順に施されたアルミニウム板の表面に、(i) 界面活性剤の層と(ii) アルカリ土類金属塩若しくは第IV B族金属塩の層、又は(i) 及び(ii) の混合物の層が設けられていることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体。

(2) アルミニウム板を粗面化処理し、陽極酸化処理し、アルカリ金属珪酸塩水溶液処理した後、引き続いて(i) 界面活性剤の層と(ii) アルカリ土類金属塩若しくは第IV B族金属塩の層、又は(i) 及び(ii) の混合物の層を設けることを特徴とする平版印刷版用アルミニウム支持体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は平版印刷版用支持体、及びその製造方法に関するもので、さらに詳しくは、現像・ガム引き後の検版性が改良され、かつ非画像部が汚染しにくく、オフセット輪転印刷機のようなインキ除去性の悪い印刷方式（始めに版面にインキをのせ、次に水をかけて版面のインキを除去していく印刷方式）においても非画像部の汚れた報紙を減少することができる平版印刷版用アルミニウム支持体及びその製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

平版印刷版用支持体には、片面または両面に感光層が設けられており、この感光層は通常、使用者によって直接、又はプレコートド印刷版業者によって施される。この感光層は、通常のフォトメカニカル法により、直接又はフィルムを通して露光される。その後、有機溶媒、又はアルカリ水溶液等により現像され、インキ受容性の画像部と親水性の非画像部が形成される。

従って、平版印刷版用支持体としては、次の要件を具備することが望ましい。すなわち、(a)現像ガム引き後、画像部を検版するため、非画像部には画像着色用染料又は顔料、及び感光材（例えば、ジアゾニウム塩）が残留せず、かつ(b)非画像部の親水性が高く、油性インキにより汚染されないことが望ましい。

該要件を満たす支持体材料としてはアルミニウムが好適である。

アルミニウムの表面は、通常ブラシグレイン法やポールグレイン法のごとき機械的な方法や、電解グレイン法のごとき電気化学的方法、あるいは両者を組み合せた方法などの粗面化処理に付され、その表面が梨地状にされたのち、さらに陽極酸化処理を経たのち所望により親水化処理が施される。

例えば、米国特許第2,714,088号、同第3,181,461号及び同第3,280,734号又は同第3,902,976号には場合により陽極酸化されたアルミニウムを基材とする印刷版支持体材料を親水化する方法が記載されている。これらの方

法の場合には、該支持体材料を電流なしに、又は電流を用いて珪酸ナトリウムの水溶液中で処理する。

又、米国特許第3,276,868号及び同第4,153,461号には、場合によっては陽極酸化されたアルミニウムを基材とする印刷版の支持体材料を親水化するためにポリビニルホスホン酸又はビニルホスホン酸アクリル酸及び酢酸ビニルを基剤とするコポリマーを使用することが開示されている。しかし、これらの処理方法では、上記の(a)良好な検版性、(b)非画像部の親水性による非汚染性というような要求に対して必ずしも十分な効果を得ることができなかった。

〔発明が解決しようとする課題〕

従って本発明の目的は、現像時に、非画像部に画像着色用染料又は顔料、及び感光材料が残留するのを防止し、かつ非画像部の汚染が生じ難く、オフセット輪転印刷機のようなインキ除去の悪い印刷方式においても非画像部の汚れを減少することができる平版印刷版用アルミニウム支持体、

及びその製造方法を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記目的を達成すべく試験検討した結果、アルミニウム板を粗面化処理し、陽極酸化処理し、アルカリ金属珪酸塩水溶液処理した後、引き続いて(i)界面活性剤の層と(ii)アルカリ土類金属塩若しくは第IV族金属塩の層、又は(i)及び(ii)の混合物の層を設けることにより上記目的が達成できることを見い出し、本発明を完成するに至った。

以下、本発明について順を追って詳しく説明する。

本発明において用いられるアルミニウム板はアルミニウムを主成分とする、純アルミニウムや微量の異原子を含むアルミニウム合金等の板状体である。この異原子には、珪素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどである。合金組成としては高々10重量%以下の含有率のものである。本発明に好適なアルミニウムは純アルミニウムであるが、

完全に純粋なアルミニウムは、精錬技術上製造が困難であるので、できるだけ異原子を含まないものがよい。又、上述した程度の含有率のアルミニウム合金であれば、本発明に適用しうる素材ということができる。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく従来公知、公用の素材のものを適宜利用することができる。本発明に用いられるアルミニウム板の厚さは、およそ0.1mm～0.5mm程度である。

アルミニウム板を陽極酸化するに先立ち、表面の圧延油を除去するための、例えば界面活性剤又はアルカリ性水溶液で処理する脱脂処理、及び砂目立処理が所望により行なわれる。

砂目立て処理方法には、機械的な表面を粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法がある。機械的に表面を粗面化する方法としては、ポール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、バフ研磨法等と称せられる公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝

酸電解液中で交流又は直流により、行なう方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組合せた方法も利用することができる。

このように粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッティング処理及び中和処理される。さらに電気化学的粗面化処理に付することもできる。

アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成するものならばいかなるものでも使用することができ、一般には硫酸、磷酸、藤酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられ、それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80重量%溶液、液温は5～70℃、電流密度0.5～60A/dm²、電圧1～100V、電解時間10秒～50分の範囲にあれば適当である。

ベンゼンスルホン酸塩類、アルキル硫酸塩類、オーオレフィンスルホン酸塩類、アルキルリン酸エチル塩類、ジアルキルスルホカハク酸エチル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、硫酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリソ酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、N-ラウロイルサルコシン塩類、ナフタレンホルマリン縮合物のスルホン酸類、ジフェニルエーテルジスルホン酸塩類等がある。ノニオン界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル類、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エチル類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エチル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エチル類、ポリオキシエチレン脂肪酸アミン類、脂肪酸モノグリセリド類、ソルビタン脂肪酸エチル類、ベンタエリスリトール脂肪酸エチル類、しょう糖脂肪酸エチル類、アミンオキシド類等がある。

陽極酸化皮膜の量は0.1～10g/m²が好適であるが、より好ましくは1～6g/m²の範囲である。

上記処理をした後、水洗し、アルカリ金属珪酸塩水溶液の処理に付する。アルカリ金属珪酸塩としては珪酸ナトリウム、珪酸カリウムを挙げることができる。処理方法としては、0.5～30重量%、好ましくは1～15重量%の濃度の水溶液で、温度15℃～90℃で0.5～120秒間、スプレー処理または浸漬処理し、水洗すればよい。

以上のようにアルミニウム板を処理した後、引説いて界面活性剤の層とアルカリ土類金属又は第IVB族金属塩の層のうち少なくとも1つの層を設けることにより、本発明の平版印刷版用アルミニウム支持体が得られる。

本発明に使用できる界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン界面活性剤がある。

例えばアニオン界面活性剤としては脂肪酸塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、直鎖アルキル

両性界面活性剤としてはアルキルカルボキシペタイン型類、アルキルアミノカルボン酸型類、アルキルイミダゾリン型類等がある。カチオン界面活性剤としてはテトラアルキルアンモニウム塩類、トリアルキルベンジルアンモニウム塩類、アルキルイミダゾリニウム塩類等がある。その他弗羅系界面活性剤、シリコン系界面活性剤等を挙げられる。

界面活性剤の中でアニオン界面活性剤が特に有効である。これらの界面活性剤は二種以上併用することもできる。

使用量としては、乾燥重量として1～100mg/m²であり、特に好ましくは、2～50mg/m²である。1mg/m²より少ないと検版性の改良効果が小さくなり、また、100mg/m²より多いと耐刷力が低下する。

本発明に使用できるアルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩、又は硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、穆酸塩、

ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。

使用量としては、乾燥重量として1～100mg/m²が適当であり、特に好ましくは5～50mg/m²である。1mg/m²より少ないとインキ除去性の改良効果が小さく、また、100mg/m²より多いと耐刷力が低下する。

本発明に使用できる第IV B族金属塩としては、オキシ硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硝酸チタン、硝酸ハフニウム、及びこれらのフッ化物、塩化物が用いられ、これらの化合物の溶解性や安定性を増すために、リン酸やホウ酸を添加することができる。

使用量としては、乾燥重量として1～100mg/m²が適当であり、特に好ましくは5～50mg/m²である。1mg/m²より少ないとインキ除去性の改良効果が小さく、また100mg/m²より多いと耐刷力が低下する。

尚、アルカリ土類金属塩水溶液と併用することもできる。併用した場合の使用量は、アルカリ土類金属塩水溶液と第IV B族金属塩の合計で1～

100mg/m²が適当である。

界面活性剤の層とアルカリ土類金属又は第IV B族金属塩の層はどちらが支持体側になってもよく、また混合液として設けることもできる。

界面活性剤の層とアルカリ土類金属塩及び第IV B族金属塩の層を設けるには、0.005～0.5重量%の水溶液を用い、ハイラー塗布機、ロールコーラー塗布機、バーコーター塗布機等のいかなる手段も使用できる。これらの塗布液のpHは感光層の経時安定性の点から、8.0以下が好ましい。又、塗布後60℃～90℃で時間乾燥することが適当である。

このようにして得られた平版印刷版用支持体の上には、P S 版 (Pre-Sensitized Plateの略称) の感光層として、従来より知られている感光層を設けて、感光性平版印刷版を得ることができ、これを製版処理して得た平版印刷版は、優れた性能を有している。

上記の感光層の組成物としては次のようなものが含まれる。

④ジアゾ樹脂とバインダーとからなる感光層：

ネガ作用型感光性ジアゾ化合物としては米国特許第2,063,631号及び同第2,667,415号の各明細書に開示されているジアゾニウム塩とアルドールやアセタールのような反応性カルボニル基を含有する有機縮合剤との反応生成物であるジフェニルアミノ-p-ジアゾニウム塩とホルムアルデヒドとの縮合生成物（所謂感光性ジアゾ樹脂）が好適に用いられる。この他の有用な縮合ジアゾ化合物は特公昭49-48001号、同49-45322号、同49-45323号の各公報等に開示されている。これらの型の感光性ジアゾ化合物は通常水溶性無機塩の形で得られ、從って水溶液から塗布することができる。又、これらの水溶性ジアゾ化合物を特公昭47-1167号公報に開示された方法により1個又はそれ以上のフェノール性水酸基、スルホン酸基又はその両者を有する芳香族又は脂肪族化合物と反応させ、その反応生成物である実質的に水不溶性の感光性ジアゾ樹脂を使用することもできる。

また、特開昭56-121031号公報に記載されているようにヘキサフルオロ磷酸塩または、チトラフルオロ醋酸塩との反応生成物として使用することもできる。

フェノール性水酸基を有する反応物の例としては、ヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ベンタン酸、レゾルシノール、又はジレゾルシノールのようなジフェノール酸であって、これらは更に置換基を有していてもよい。ヒドロキシベンゾフェノンには2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン又は2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンが含まれる。好ましいスルホン酸としては、例えはベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタリン、フェノール、ナフトールおよびベンゾフェノン等のスルホン酸のような芳香族スルホン酸、又はそれ等の可溶性塩類、例えは、アンモニウム及びアルカリ金属塩が例示できる。スルホ

ン酸基含有化合物は、一般に低級アルキル、ニトロ基、ハロ基、及び／又はもう一つのスルホン酸基で置換されていてもよい。このような化合物の好みなものとしては、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸、2,5-ジメチルベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ナフタリン-2-スルホン酸、1-ナフトール-2(又は4)-スルホン酸、2,4-ジニトロ-1-ナフトール-7-スルホン酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、m-(p'-アニリノフェニルアゾ)ベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリザリスルホン酸、o-トルイジン- m-スルホン酸及びエタансルホン酸等があげられる。アルコールのスルホン酸エステルとその塩類も又有用である。このような化合物は通常アニオン性界面活性剤として容易に入手できる。その例としてはラウリルサルフェート、アルキルアリールサルフェート、p-ノニルフェニルサルフェート、2-フェニルエチルサルフェート、イソオクチルフェノキ

シジェトキシエチルサルフェート等のアンモニウム又はアルカリ金属があげられる。

これ等の実質的に水不溶性の感光性ジアゾ樹脂は水溶性の感光性ジアゾ樹脂と前記の芳香族又は脂肪族化合物の水溶液を好ましくはほぼ等量となる量で混合することによって沈殿として単離される。

また、英國特許第1,312,925号明細書に記載されているジアゾ樹脂も好み。

もっとも好適なジアゾ樹脂はp-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物の2-メトキシ-4-ヒドロオキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸塩である。

ジアゾ樹脂の含有量は、感光層中に5~50重量%含まれているのが適當である。ジアゾ樹脂の量が少なくなれば感光性は当然大になるが、経時安定性が低下する。最適のジアゾ樹脂の量は約8~20重量%である。

一方、バインダーとしては、種々の高分子化合物が使用され得るが、本発明においては、ヒドロ

キシ、アミノ、カルボン酸、アミド、スルホンアミド、活性メチレン、チオアルコール、エポキシ等の基を含むものが望ましい。このような好みのバインダーには、英國特許第1,350,521号明細書に記されているシェラック、英國特許第1,460,978号および米国特許第4,123,276号の各明細書に記されているようなヒドロキシエチルアクリレート単位またはヒドロキシエチルメタクリレート単位を主なる繰り返し単位として含むポリマー、米国特許第3,751,257号明細書に記されているポリアミド樹脂、英國特許1,074,392号明細書に記されているフェノール樹脂および例えばポリビニルフォルマール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂のようなポリビニルアセタール樹脂、米国特許第3,660,097号明細書に記されている線状ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコールのフタレート化樹脂、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから縮合されたエポキシ樹脂、ポリアミノスチレンやポリアルキルアミノ(メタ)アクリレートのようなアミノ基を含むポリマー、酢酸

セルロース、セルロースアルキルエーテル、セルロースアセテートフタレート等のセルロース誘導体等が包含される。

ジアゾ樹脂とバインダーからなる組成物には、更に、英國特許第1,041,463号明細書に記されているようなpH指示薬、米国特許第3,236,646号明細書に記載されている構成、染料などの添加剤を加えることができる。

④ o-キノンジアジド化合物からなる感光層：

特に好みのo-キノンジアジド化合物はo-ナフトキノンジアジド化合物であり、例えば米国特許第2,766,118号、同第2,767,092号、同第2,772,972号、同第2,859,112号、同第2,907,665号、同第3,046,110号、同第3,046,111号、同第3,046,115号、同第3,046,118号、同第3,046,119号、同第3,046,120号、同第3,046,121号、同第3,046,122号、同第3,046,123号、同第3,061,430号、同第3,102,809号、同第3,106,465号、同第3,635,709号、

同第3, 647, 443号の各明細書をはじめ、多数の刊行物に記されており、これらは好適に使用することができる。これらの中でも、特に芳香族ヒドロキシ化合物のo-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルまたはo-ナフトキノンジアジドカルボン酸エステル、および芳香族アミノ化合物のo-ナフトキノンジアジドスルホン酸アミドまたはo-ナフトキノンジアジドカルボン酸アミドが好ましく、特に米国特許第3, 635, 709号明細書に記されているビロガロールとアセトンとの複合物にo-ナフトキノンジアジドスルホン酸をエステル反応させたもの、米国特許第4, 028, 111号明細書に記されている末端にヒドロキシ基を有するポリエステルにo-ナフトキノンジアジドスルホン酸、またはo-ナフトキノンジアジドカルボン酸をエステル反応させたもの、英國特許第1, 494, 043号明細書に記されているようなo-ヒドロキシスチレンのホモポリマーまたはこれと他の共重合し得るモノマーとの共重合体にo-ナフトキノンジアジドスルホン酸またはo-ナフ

トキノンジアジドカルボン酸をエステル反応させたもの、米国特許第3, 759, 711号明細書に記されているようなo-アミノスチレンと他の共重合し得るモノマーとの共重合体にo-ナフトキノンジアジドスルホン酸またはo-ナフトキノンジアジドカルボン酸をアミド反応させたものは非常にすぐれている。

これらのo-キノンジアジド化合物は、単独で使用することができるが、アルカリ可溶性樹脂と混合して用いた方が好ましい。好適なアルカリ可溶性樹脂には、ノボラック型フェノール樹脂が含まれ、具体的には、フェノールホルムアルデヒド樹脂、o-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂などが含まれる。更に米国特許第4, 123, 279号明細書に記されている様に上記のようなフェノール樹脂と共に、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような炭素数3~8のアルキル基で置換されたフェノールまたはクレゾールとホルムアルデヒドとの複合物と併用すると、より一層好ましい。

アルカリ可溶性樹脂は、感光層を構成する組成物の全重量を基準として中に約50~約85重量%、より好ましくは60~80重量%、含有させられる。

o-キノンジアジド化合物からなる感光性組成物には、必要に応じて更に染料、可塑剤、例えば英國特許第1, 401, 463号、同第1, 039, 475号、米国特許第3, 969, 118号の各明細書に記されているようなプリントアウト性能を与える成分などの添加剤を加えることができる。

○アジド化合物とバインダー（高分子化合物）からなる感光層

例えば英國特許第1, 235, 281号、同第1, 495, 861号の各明細書および特開昭51-32331号、同51-36128号公報などに記されているアジド化合物と水溶性またはアルカリ可溶性高分子化合物からなる組成物の他、特開昭50-5102号、同50-84302号、同50-84303号、同53-12984号の各公報などに記されているアジド基を含むポリマー

とバインダーとしての高分子化合物からなる組成物が含まれる。

○その他の感光性樹脂層

例えば、特開昭52-96696号公報に開示されているポリエステル化合物、英國特許第1, 112, 277号、同第1, 313, 390号、同第1, 341, 004号、同第1, 377, 747号等の各明細書に記載のポリビニルシンナメート系樹脂、米国特許第4, 072, 528号および同第4, 072, 527号の各明細書などに記されている光重合型フォトポリマー組成物が含まれる。

○電子写真感光層

電子写真感光層は、主として、光導電性化合物とバインダーからなるが、感度向上、所望の感光波長域を得る等の目的のために、必要に応じて、公知の顔料、染料、化学増感剤、その他の添加剤等を使用することが出来る。感光層は単層あるいは、電荷発生と電荷輸送の機能を分離した複数の層から構成することが出来る。平版印刷版は、公知の電子写真プロセスにより、感光層上にトナー

特開平1-316290(ア)

画像を形成し、これをレジスト層として、非画像部をデコーティングすることにより得ることが出来る。例えば、特公昭第37-17162号、同第38-6961号、特開昭第56-107246号、同第60-254142号、特公昭59-36259号、同第59-25217号、特開昭第56-146145号、同第62-194257号、同第57-147656号、同第58-100862号、同第57-161863号をはじめ多数の刊行物に記載されており、これらはいずれも好適に使用することが出来る。

感光層の膜厚は、 $0.1 - 3.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $0.5 - 1.0 \mu\text{m}$ で使用することができる。

支持体上に設けられる感光層の量は、約 $0.1 \sim 7 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.5 \sim 4 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

PS版は、画像露光されたのち、常法により現像を含む処理によって樹脂画像が形成される。例えば、ジアゾ樹脂とバインダーとからなる前記感光層④を有するPS版の場合には、画像露光後、

例えば米国特許第4,186,006号明細書に記載されているような現像液で未露光部分の感光層が現像により除去されて平版印刷版が得られる。また、感光層④を有するPS版の場合には、画像露光後、米国特許第4,259,434号明細書に記載されているようなアルカリ水溶液で現像することにより露光部分が除去されて、平版印刷版が得られる。

【発明の効果】

本発明の構成、すなわち粗面化処理、陽極酸化処理、及びアルカリ金属珪酸塩水溶液処理がこの順に施されたアルミニウム板の表面に、(i)界面活性剤の層と(ii)アルカリ土類金属塩若しくは第IVB族金属塩の層、又は(i)及び(ii)の混合物の層を設けることにより、現像・ガム引き後の検版性が改良され、オフセット輪転印刷機のようなインキ除去性の悪い印刷方式においても損紙量が極めて少量ですむことが可能となった。

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明す

る。なお、「%」は、特に指示しない限り「重量%」を示す。

実施例-1

厚さ 0.24 mm のアルミニウム板を 10% 水酸化ナトリウム水溶液中に 50°C で 20 秒間浸漬して、脱脂/クリーニング処理を行なった後、水洗し、次いで 10% 硝酸水溶液で中和洗浄した。水洗後粒径 $1.0 \sim 8.0 \mu$ 、平均 3.0μ のパミスを 20% に懸濁した水溶液を研磨材として、回転ナイロンブラシ(太さ 4.80μ 、回転数 300 rpm)で表面を砂目立した。このときの表面粗さ(中心線平均粗さ)は 0.5μ であった。水洗後、 10% 苛性ソーダ水溶液を 70°C に温めた浴液中に浸漬して、アルミニウムの溶解量が 6 g/m^2 なるようにエッチングした。水洗後、 30% 硝酸水溶液に 1 分間浸漬して中和し、十分水洗した。

次に、濃度 9 g/l の硝酸水溶液を電解液として、特開昭52-152302号公報に記載された矩形波の交番波形電圧を用いて電解粗面化処理した。電解は、周波数 60 Hz 、陽極時電流密度

4.0 A/dm^2 で 10 秒間行った。次いで、電解粗面化処理で生成したスマットを 60°C で 20% の硫酸水溶液に 1 分間浸漬して溶解除去した。

このアルミニウム板を 30°C の 20 重量%硫酸水溶液中で直流を用いて 2 A/dm^2 、 15 V で 2 分間、陽極酸化皮膜重量が 2 g/m^2 となるように陽極酸化処理し、水洗後、 3.0 重量%珪酸ナトリウム水溶液 70°C に 30 秒間浸漬処理して、水洗し乾燥した。引続いて、アニオン界面活性剤アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩(商品名サンデットBL 三洋化成製) 0.1 重量%水溶液を、亜リン酸でpHを 5 にしてホイラー塗布機で塗布した。乾燥塗布量は 2.0 mg/m^2 であった。

さらにその上に、pH 6.8 の硝酸カルシウム 0.1 重量%の水溶液を、ホイラー塗布機で塗布した。乾燥塗布量は 2.0 mg/m^2 であった。

このようにして得られた支持体に下記組成の感光液を塗布し乾燥して感光層を設けた。感光層の乾燥塗布量は 2.0 g/m^2 であった。

感光液

N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリロニトリル/メチルメタクリレート/メタクリル酸(=1.3:1.0:3.0:3.8:7モル比)共重合体(平均分子量60000)	5.0 g
4-ジアゾフェニルアミンとホルムアルデヒドの縮合物の六弗化磷酸塩	0.5 g
亜硝酸	0.05 g
ビクトリアビューアーブルー-B OH (保土ヶ谷化学株社製)	0.1 g
2-メトキシエタノール	100 g

こうして作成した感光性平版印刷版をメタルハライドランプを光源として、ネガ画像フィルムを通して露光後、富士写真フィルム社製ネガ型PS版現像液DN-3Cの標準液にて現像処理して、さらにガム引きして平版印刷版とした。

現像・ガム引き後、画像着色用染料ビクトリアビューアーブルー-B OH(以下VPBと記す)及び感光材4-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドの縮合物の六弗化磷酸塩(以下ジアゾと

ルエーテルジスルホン酸塩層を乾燥塗布量で20 mg/m²となる様に設けた。感光層を塗布した後は、実施例-1と同じ操作を繰り返した。

現像・ガム引き後、染料VPBと感光材ジアゾの非画像部の残存量を測定したが検出されなかった。また、損紙枚数は70枚であった。10,000枚印刷し停止した後、再開した場合の損紙枚数は50枚であった。

実施例-3

実施例-1と同様に珪酸ナトリウム水溶液で処理した。引続いて、界面活性剤アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩0.1重量%水溶液と硝酸カルシウム0.1重量%の混合液を乾燥塗布量で40 mg/m²となる様に塗布した。感光層塗布以後は、実施例-1と同じ操作を繰り返した。

現像・ガム引き後、染料VPBと感光材ジアゾの非画像部の残存量を測定したが検出されなかった。また、損紙枚数は70枚であった。10,000枚印刷し停止した後、再開した場合の損紙枚数は50枚であった。

記す)の非画像部の残存量を、マクベス濃度計(Kollmorgen Corporation 製)で測定したが、検出されなかった。

30分後に、インキ(東洋インキ錠製Web King Smi)と湿し水(富士写真フィルム錠製EJ-3 100倍希釈液)を用いて、小森印刷機錠製オフセット輪転機(機種システム1.8LR-418)で中越パルプ錠製のザラ紙に標準の印圧で、40,000枚/時のスピードで印刷した。

インキが充分に払われた鮮明な印刷物を得るまでの損紙枚数は70枚であった。その後、10,000枚印刷し印刷機を停止した。5分後に、刷り出し時と同様に印刷した。インキが充分に払われた鮮明な印刷物を得るまでの損紙枚数は50枚であった。

実施例-2

実施例-1と同様に珪酸ナトリウム水溶液で処理した。引続いて、硝酸カルシウム水溶液を乾燥塗布量で20 mg/m²となる様に塗布した。さらにその上に、アニオン界面活性剤アルキルジフェニ

実施例-4

実施例-1と同様に珪酸ナトリウム水溶液で処理した。引続いて、界面活性剤アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩層を乾燥塗布量で20 mg/m²となる様に設けた。さらにその上に、硫酸チタン酸カリウム層を乾燥塗布量で20 mg/m²となる様に設けた。感光層塗布以後は、実施例-1と同じ操作を繰り返した。

現像・ガム引き後、染料VPBと感光材ジアゾの非画像部の残存量を測定したが検出されなかった。また、損紙枚数は70枚であった。10,000枚印刷し停止した後、再開した場合の損紙枚数は50枚であった。

実施例-5

実施例-1と同様に珪酸ナトリウム水溶液で処理した。引続いて、界面活性剤アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩層を乾燥塗布量で20 mg/m²となる様に設けた。さらにその上に、硝酸ストロンチウム層を乾燥塗布量で20 mg/m²となる様に設けた。感光層塗布以後は、実施例-1と

同じ操作を繰り返した。

現像・ガム引き後、染料V P Bと感光材ジアゾの非画像部の残存量を測定したが検出されなかった。また、損紙枚数は70枚であった。10,000枚印刷し停止した後、再開した場合の損紙枚数は50枚であった。

実施例-6

実施例-1と同様に珪酸ナトリウム水溶液で処理した。引続いて、界面活性剤ジオクチルスルホコはく酸ナトリウム（商品名ラビゾールB-80日本油脂製）層を乾燥塗布量で20mg/m²となる様に設けた。さらにその上に、硝酸カルシウム層を乾燥塗布量で20mg/m²となる様に設けた。感光層塗布以後は、実施例-1と同じ操作を繰り返した。

現像・ガム引き後、染料V P Bと感光材ジアゾの非画像部の残存量を測定したが検出されなかった。また、損紙枚数は70枚であった。10,000枚印刷し停止した後、再開した場合の損紙枚数は50枚であった。

ΔD が0.04であった。また、損紙枚数は100枚であった。10,000枚印刷し停止した後、再開した場合の損紙枚数は90枚であった。

比較例-3

珪酸ナトリウム水溶液で処理した後、引続いて界面活性剤アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩層を乾燥塗布量で20mg/m²となる様に設けた。感光層塗布以後は、実施例-1と同じ操作を繰り返した。

現像・ガム引き後、染料V P Bの非画像部の残存量を測定したところ、 ΔD が0.02であった。さらに、感光材ジアゾの残存量を測定したところ、 ΔD が0.02であった。また、損紙枚数は90枚であった。10,000枚印刷し停止した後、再開した場合の損紙枚数は50枚であった。

なお、上記実施例ではネガ型感光層と本発明法による粗面化処理を行なった支持体との組合せの場合について示したが、ポジ型感光層との組合せについても同様の効果が得られた。

比較例-1

珪酸ナトリウム水溶液で処理した後、ただちに感光液を塗布した。露光以降は、実施例-1と同じ操作を繰り返した。

現像・ガム引き後、染料V P Bの非画像部の残存量を測定したところ、 ΔD が0.02であった（ ΔD は、比較例-1の現像・ガム引きの非画像部の濃度から、未塗布板の濃度をひいた値を示す）。さらに、感光材ジアゾの残存量を測定したところ、 ΔD が0.04であった。また、損紙枚数は100枚であった。10,000枚印刷し停止した後、再開した場合の損紙枚数は100枚であった。

比較例-2

珪酸ナトリウム水溶液で処理した後、引続いて硝酸カルシウム層を乾燥塗布量で20mg/m²となる様に設けた。感光層塗布以後は、実施例-1と同じ操作を繰り返した。

現像・ガム引き後、染料V P Bの非画像部の残存量を測定したところ、 ΔD が0.02であった。さらに、感光材ジアゾの残存量を測定したところ、

手 続 拡 正 書

63.7.20

昭和 年 月 日 

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示 昭和63年特許願第147678号

2. 発明の名称 平版印刷版用アルミニウム支持体
及びその製造方法

3. 拡正をする者

事件との関係 出願人

名 称 (520) 富士写真フィルム株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

電話 (代) 211-8741

氏 名 (5995) 井理士 中村



5. 拡正命令の日付 自 発

6. 拡正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 拡正の内容

明細書第12頁第11行の「～90セカンド」を
「～90セカンド～30秒間～3分間」と訂正する。
